

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-506616

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)7月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 K 13/06		9049-4H	
13/08		9049-4H	
C 1 1 D 1/40		9160-4H	
3/04		9160-4H	
7/08		9160-4H	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平5-520011	(71) 出願人	マイクロイメージ・テクノロジー・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)5月17日		イギリス国、ダブリュシー1ビー・3アールエイ、ロンドン、ベッドフォード・スクエア 3
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)11月16日	(72) 発明者	マターナガン、デイヴィッド・ショーン
(86) 国際出願番号	PCT/GB93/01003		イギリス国、ディイー7・9エイチエム、ダービーシャー、イルクストン、ホーリーウェル・ロード 8
(87) 国際公開番号	WO93/23493	(74) 代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名)
(87) 国際公開日	平成5年(1993)11月25日		
(31) 優先権主張番号	9210514.7		
(32) 優先日	1992年5月16日		
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, KR, US		

(54) 【発明の名称】 エッチング液組成物

(57) 【要約】

一般式 $C_mH_{2m+1}N$ (ここに m は 7~10 の範囲の整数) を有する有枝鎖状脂肪族アミンの界面活性剤および酸を含有する、半導体をエッチングし洗浄する液状組成物。この組成物は長期間安定であり、循環濾過系に使用しても起泡の問題がない。

請求の範囲

1. 少なくとも1種の酸および界面活性剤を含有する半導体装置をエッチングし洗浄する液状組成物において、一般式 $C_mH_{10m+1}N$ (ここに m は7~10の範囲の整数) を有する有枝鎖状脂肪族アミンを100~2000ppm含有することを要とする組成物。
2. 組成物が150~1500ppmの界面活性剤を含有する請求の範囲第1項記載の液状組成物。
3. 組成物が250~1600ppmの界面活性剤を含有する請求の範囲第1項または第2項記載の液状組成物。
4. 組成物が250~1200ppmの界面活性剤を含有する請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項に記載の液状組成物。
5. 有枝鎖状脂肪族アミンが一般式 $C_mH_{10m+1}N$ を有する第1級、第2級または第3級アミンである、請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の液状組成物。
6. 有枝鎖状脂肪族アミンが1-メチルヘプチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ジブチルアミンまたは N,N -ジイソプロピルエチルアミンあるいはこれらの混合物である、請求の範囲第5項に記載の液状組成物。
7. 15~40重量%のフッ化アンモニウムおよび0.5~1.1重量%のフッ化水素を含有する、請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の半導体装置をエッチングし洗浄する液状組成物。
8. 60~80重量%のリン酸、および必要に応じて6重量%までの硝酸、15重量%までの酢酸および5重量%までのフッ化水素酸の1種または1種以上を含有する、請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の半導体装置をエッチングし洗浄する液状組成物。
9. 15~75重量%のフッ化アンモニウム、10~35重量%の酢酸および必要に応じて5重量%までのフッ化水素酸を含有する、請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の半導体装置をエッチングし洗浄する液状組成物。
10. 液状酸性エッチング組成物中の界面活性剤として、一般式 $C_mH_{10m+1}N$ (ここに m は7~10の範囲の整数) を有する有枝鎖状脂肪族アミンを使用すること。

明 細 書

エッチング液組成物

(技術分野)

この発明は、半導体装置の製造に有用なエッチング組成物に関するものである。とくに本発明はアミン界面活性剤を含有するエッチング組成物に関するものである。

(背景技術)

これまで、半導体装置の製造の種々の工程で、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸、および脱イオン水を含有する組成物が、基材をエッチングおよび洗浄するために使用されている。装置の幾何形状の大きさが小さくなるにつれて、工程の変動や異物の混入に敏感になるので、均一にエッチングすることや異物の混入を減少することが益々重要になっている。

5ミクロン以下の大きさになると、上記のようなエッチング組成物を使用しているエッチング性が均一でないで、構造を正確に形成することが困難である。この問題は、使用された低表面エネルギーの基材、例えばフォトレジストの物理的濡れに関連している。フッ化アンモニウムおよびフッ化水素酸の混合物は、典型的に比較的高い約80~90ダイン/cm (25℃) の表面張力を示す(フッ化アンモニウムの濃度が高い混合物は、より高い表面張力を示す)。この性質の結果として、数個の幾何形状に混合物が侵入して行き、均一に基材をエッチングすることができなくなる。フッ化アンモニウムおよびフッ化水素酸の混合物で微細な幾何形状をエッチングするには、この表面濡れ特性を改善する必要がある。

半導体製造業者は、表面濡れおよび均一エッチングを改善するために、現在、2つの方法を採用している。その1つは、脱イオン水に溶解した界面活性剤を含有する酸性予備浸漬液(acid pre-dip solution)の使用である。その2つは、酸性エッチング液に界面活性剤を直接添加することである。

この予備浸漬方法は、しかし、予備浸漬液がエッチング液中に持ち込まれ、希釈化を起こし、酸性エッチング液の定常的な変動を招いて、エッチングの変動を起こすことになる。

界面活性剤をエッチング液に直接添加する方法は、フッ化アンモニウム/フッ化水素酸混合物による高イオン性環境中への界面活性剤の溶解度に関連する問題

11. 有枝鎖状脂肪族アミンが一般式 $C_mH_{10m+1}N$ を有する第1級、第2級または第3級アミンである、請求の範囲第10項に記載の使用。

12. 有枝鎖状脂肪族アミンが1-メチルヘプチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ジブチルアミンまたは N,N -ジイソプロピルエチルアミンあるいはこれらの混合物である、請求の範囲第11項に記載の使用。

13. エッチング組成物の重量にもとづいて界面活性剤が100~2000ppm用いられる、請求の範囲第10項から第12項までのいずれか1項に記載の使用。

14. エッチング組成物が、

(a) 15~40重量%のフッ化アンモニウムおよび0.5~1.1重量%のフッ化水素;

(b) 60~80重量%のリン酸、および必要に応じて1または1以上の6重量%までの硝酸、15重量%までの酢酸、5重量%までのフッ化水素酸; または

(c) 15~75重量%のフッ化アンモニウム、10~35重量%の酢酸、および必要に応じて5重量%までのフッ化水素酸、

を含有する請求の範囲第10項ないし第13項のいずれか1項に記載の使用。

がある。これは、懸濁状態の界面活性剤が残るために起こるエッチング液のクモリを目視観察しても判る。この問題は、粒子状異物の混入を減少させるために、工業界が停滞法(stagnant)から再循環過タンク法に変わるにつれて、より顕在化してくる。混合物中に完全に溶解していない界面活性剤は、この過渡系で除去され、混合物の表面張力を悪く増加することになる。

フッ化アンモニウム、フッ化水素酸および界面活性剤の安定な水性溶液を提供するために、種々の試みがなされてきた。例えば、米国特許第4517106号には、酸性溶液の濡れ特性を改善するために、フルオロアルキルスルフォネートを添加することが開示されている。米国特許第4761245号には、同様の目的で非イオン性アルキルフェノールポリグリンドールの添加が開示されている。その他にも多くの例がある。

米国特許第4785582号には、脂肪族カルボン酸およびその塩、脂肪族アミンおよび脂肪族アルコールからなる群から選ばれる界面活性剤を、フッ化アンモニウムおよびフッ化水素酸の混合物に添加して、表面濡れを改善することが開示されている。一方、オクチルアミンを含めて種々の化合物が好適な界面活性剤として例示されているが、とくに好適なものとしては表されていない。フッ化アンモニウム、フッ化水素酸およびオクチルアミン界面活性剤の水溶液を含む再循環過タンクにおいては、起泡の害が多く、基材を汚したりエッチング工程を阻害したりして悪い影響をもたらす。

(発明の開示)

本発明の目的は、著しい起泡の問題のないエッチング組成物を提供することである。本発明の他の目的は、安定な溶液であるエッチング組成物を提供することである。

本発明によれば、少なくとも1種の有機または無機の酸および界面活性剤を含有する半導体装置をエッチングし洗浄する液状組成物において、一般式 $C_mH_{10m+1}N$ (ここに m は7~10の範囲の整数) を有する有枝鎖状脂肪族アミンを100~2000ppm、例えば150~1500ppm、好ましくは250~1600ppm、例えば250~1200ppm含有することを特徴とする組成物を提供する。

(発明を実施するための最良の形態)

本発明の好適な態様によれば、本発明は、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸および界面活性剤の溶液を含有する半導体装置をエッチングし洗浄する液状組成物において、15~40重量%のフッ化アンモニウム、0.5~1.1重量%のフッ化水素酸および100~2000ppm、例えば150~1500ppm、好ましくは250~1600ppm、例えば250~1200ppmの一般式 $C_nH_{2m+1}N$ （ここにnは7~10の範囲の整数）を有する有枝鎖状脂肪族アミンである界面活性剤、を含有することを特徴とする組成物を提供する。

本発明の他の好適な態様によれば、本発明は、リン酸および界面活性剤の溶液を含有する半導体装置をエッチングし洗浄する液状組成物において、60~80重量%のリン酸、および100~2000ppm、例えば150~1500ppm、好ましくは250~1600ppm、例えば250~1200ppmの一般式 $C_nH_{2m+1}N$ （ここにnは7~10の範囲の整数）を有する有枝鎖状脂肪族アミンである界面活性剤、および必要に応じて1または1以上の6重量%までの硝酸、15重量%までの酢酸、5重量%までのフッ化水素酸、を含有することを特徴とする組成物が提供される。

本発明のさらに他の好適な態様によれば、本発明は、フッ化アンモニウム、酢酸および界面活性剤の溶液を含有する半導体装置をエッチングし洗浄する液状組成物において、15~75重量%のフッ化アンモニウム、10~35重量%の酢酸、および100~2000ppm、例えば150~1500ppm、好ましくは250~1600ppm、例えば250~1200ppmの一般式 $C_nH_{2m+1}N$ （ここにnは7~10の範囲の整数）を有する有枝鎖状脂肪族アミンである界面活性剤、および必要に応じて5重量%までのフッ化水素酸、を含有することを特徴とする組成物が提供される。

好ましくは、有枝鎖状脂肪族アミンは一般式 $C_nH_{2m+1}N$ を有する第1級、第2級または第3級アミンである。さらに好適には、有枝鎖状脂肪族アミンは1-メチルヘプタールアミン、2-エチルヘキシルアミン、ジブチルアミン、1,5-ジメチルヘキシルアミンまたはN,N-ジイソプロピルエチルアミンあるいはこれらの混合物である。最も好適には、有枝鎖状脂肪族アミンは2-エチルヘキシルアミンである。

驚くべきことには、本発明の組成物は長期間にわたって安定であり（有枝鎖状

炭化水素は強度の酸性環境では不安定になる傾向がある）、そして再循環濾過タンクに使用される場合、殆どあるいは全く起泡を生じない。

好ましくは、本発明の組成物は上記以外には追加の成分はない。

本発明の組成物は、半導体装置をエッチングし洗浄するのに好適であり、とくにシリコンの上に形成された酸化物被膜をエッチングするのに好適である。

他の態様において、本発明は上記の有枝鎖状脂肪族アミンを界面活性剤として水性エッチング組成物に使用することを提供する。

以下に、本発明を実施例を参照して説明するが、これにより発明を限定するものではない。

以下の実施例において、界面活性剤は所定量のフッ化水素酸、フッ化アンモニウムおよび脱イオン水の混合物に添加され、エッチング組成物とする。この調製された組成物は室温で放置され、これから試験サンプルを定期的に採りだし、組成物の表面張力の変化を検査した。この表面張力はドゥヌイリング張力試験器(Du Nouy ring tensiometer)により25℃で測定した。プラチナ/イリジウム合金のリングをエッチング溶液に上向き力をかけながら浸漬する。液表面を破壊するのに要する力が液の表面張力に関連する。

この組成物をまた起泡試験に供した。それぞれの組成物の30mlずつを100mlのストッパー付きメスシリンダーに入れた。このメスシリンダーを30秒間静置し振とうし、泡が消えるまでの時間または5分間経過後の泡の高さを記録した。全ての組成物の温度は20℃であった。(ロスミルズ(Ross-Miles)起泡試験(ASTM D 1173-53)と比較すると、流量5~15リットル/分で操作される連続ポンプ再循環法での実際の条件には、上記の方法がより近く相関すると考えられる。)

実施例においては、以下の界面活性剤が使用された：

- 実施例1— 1,5-ジメチルヘキシルアミン（第1級有枝鎖状）
- 実施例2— オクチルアミン（第1級有枝鎖状）
- 実施例3— ドデシルアミン（第1級有枝鎖状）
- 実施例4— 2-エチルヘキシルアミン（第1級有枝鎖状）
- 実施例5— N,N-ジメチルドデシルアミン（第3級有枝鎖状）
- 実施例6— 界面活性剤は使用せず。

結果は表1に示す。

2-エチルヘキシルアミンおよび1,5-ジメチルヘキシルアミンは、驚くほど低い起泡特性を示し、泡は迅速に崩壊した。

オクチルアミンは、高い起泡特性を示し、泡は10分後も残った。

N,N-ジメチルドデシルアミンは、オクチルアミンよりも低い起泡特性を示したが、2-エチルヘキシルアミンおよび1,5-ジメチルヘキシルアミンよりも大きい起泡特性を示した。

ドデシルアミンは室温では固体である。エッチング組成物に添加すると、この化合物は固体状で残り、溶液にならない。

実施例2および4（700ppm）の組成物については、再循環タンクでのオンライン評価が行われた。この組成物を系を通して数時間ポンプ移送した。2-エチルヘキシルアミンを含有する組成物は、実質的に起泡は生じなかったが、オクチルアミンを含有する組成物は高くかつ安定な起泡を生じた。

表 1

実施例	エッチング液 (濃度%)	界面活性剤 (ppm)	表面張力 (ダイン/cm)				起立	外観
			調整後	経過後	3ヶ月 経過後	9ヶ月 経過後		
1	1.2	35.3	30	35	31	38	90秒後なし	透明
2	1.2	35.3	25	45	25	48	45秒後なし	"
3	1.2	35.3	25	25	25	26	30秒後なし	"
4	1.2	35.3	25	25	25	26	5分後40ml	"
5	1.2	35.3	27	27	27	27	5分後40ml	透明
6	1.2	35.3	27	27	27	28	5分後30ml	透明
			85	85	85	85	5分後2.5ml	透明
		0	85	85	85	85	なし	透明

国際調査報告

PCT/GB 93/01003

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER by examiner classification symbol, date, number etc. According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC IPC ⁵ , C 09 K 13/06, C 09 K 13/08, C 23 F 1/02, C 23 F 1/16																	
II. FIELD OF SEARCH Classification Scheme: IPC ⁵ C 09 K.C. 23 F.C. 23 G																	
Documents searched other than Official Communications to the Agent that such Documents are referred to in the Field of Search																	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of Document, if not indicated, where appropriate, of the reference number of the document to which it refers</th> <th>Relevant to Class No. 11</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US. A. 4 795 582 (OHMI et al.) 03 January 1989 (03.01.89). Claims 1, 4-6: column 3, lines 12-17 (cited in the application).</td> <td>1-5, 7, 10, 12, 13, 14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CH. A. 313 254 (DYERSEY AG) 15 November 1971 (15.11.71). claim 2: column 4, lines 31-59.</td> <td>1, 5, 10-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>---</td> <td>2-4, 13, 14</td> </tr> <tr> <td>P, K</td> <td>DE. A1. 4 101 564 (RIEDEL de HAEN AG) 23 July 1992 (23.07.92). claims: column 2, lines 13-66.</td> <td>1-5, 7, 8, 10, 11, 13</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of Document, if not indicated, where appropriate, of the reference number of the document to which it refers	Relevant to Class No. 11	X	US. A. 4 795 582 (OHMI et al.) 03 January 1989 (03.01.89). Claims 1, 4-6: column 3, lines 12-17 (cited in the application).	1-5, 7, 10, 12, 13, 14	X	CH. A. 313 254 (DYERSEY AG) 15 November 1971 (15.11.71). claim 2: column 4, lines 31-59.	1, 5, 10-12	A	---	2-4, 13, 14	P, K	DE. A1. 4 101 564 (RIEDEL de HAEN AG) 23 July 1992 (23.07.92). claims: column 2, lines 13-66.	1-5, 7, 8, 10, 11, 13
Category *	Citation of Document, if not indicated, where appropriate, of the reference number of the document to which it refers	Relevant to Class No. 11															
X	US. A. 4 795 582 (OHMI et al.) 03 January 1989 (03.01.89). Claims 1, 4-6: column 3, lines 12-17 (cited in the application).	1-5, 7, 10, 12, 13, 14															
X	CH. A. 313 254 (DYERSEY AG) 15 November 1971 (15.11.71). claim 2: column 4, lines 31-59.	1, 5, 10-12															
A	---	2-4, 13, 14															
P, K	DE. A1. 4 101 564 (RIEDEL de HAEN AG) 23 July 1992 (23.07.92). claims: column 2, lines 13-66.	1-5, 7, 8, 10, 11, 13															
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" documents not published on or after the international filing date "Y" documents which may have priority over the invention or which are cited to establish the priority of the invention or which are cited to establish the priority of the invention or which are cited to establish the priority of the invention "P" documents relating to an oral disclosure, written description or other data "K" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "1" documents published after the international filing date but prior to the date of publication of the international application "2" documents of particular relevance: the document is considered to be of particular relevance to the invention "3" documents of particular relevance: the document is considered to be of particular relevance to the invention "4" documents of particular relevance: the document is considered to be of particular relevance to the invention "5" documents of particular relevance: the document is considered to be of particular relevance to the invention																	
IV. CERTIFICATION Date of the Agent's Certification of the International Search: 25 August 1993 International Searching Authority: EUROPEAN PATENT OFFICE Date of Drafting of the International Search Report: 18.09.93 Examiner of International Office: HAUSWIRTH e.h.																	

Form PCT/GB 93/01003 (January 1993)

ANHANG

for International Search Report to the International Patent Office

ANNEX

to the International Search Report to the International Patent Office

ANNEXE

au rapport de recherche internationale remis à l'agent de l'inventeur

In diese Anlage sind die Abstände der Patentanträge auf die internationalen Suchanträge zu verzeichnen. Die Abstände sind nach dem Datum der internationalen Anmeldung zu verzeichnen.

This annex lists the dates of the international search reports. The dates are to be recorded in the international search report.

La présente annexe indique les dates de la recherche internationale. Les dates sont à inscrire dans le rapport de recherche internationale.

La Recherche internationale	Recherche internationale	Recherche internationale	Recherche internationale
Document cité	Document cité	Document cité	Document cité
Date de la recherche	Date de la recherche	Date de la recherche	Date de la recherche
US A 4795582	03-01-89	JP A 4255339	19-11-88
CH A 313254	30-09-71	US A 485340	02-01-87
DE A1 4101564	23-07-92	JP A 4255339	19-11-88
		US A 485340	02-01-87
		JP A 4255339	19-11-88
		US A 485340	02-01-87

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 11 D 7/10
7/32
C 23 F 1/14
H 01 L 21/304
21/308

識別記号

庁内整理番号

3 4 1 L 8932-4M
G 9275-4M

F I